

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR2005/003164

International filing date: 23 September 2005 (23.09.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2004-0076981
Filing date: 24 September 2004 (24.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 15 November 2005 (15.11.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office

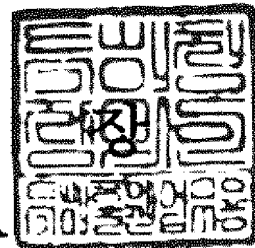
출 원 번 호 : 특허출원 2004년 제 0076981 호
Application Number 10-2004-0076981

출 원 일 자 : 2004년 09월 24일
Date of Application SEP 24, 2004

출 원 인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.

2005 년 11 월 16 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【제출일자】 2004.09.24

【발명의 국문명칭】 다층구조에 의한 네가티브 씨 타입 광시야각 보상필름

【발명의 영문명칭】 Negative C-type Optical Compensator Film for LCD via Multilayer Structure

【출원인】

【명칭】 주식회사 엘지화학

【출원인코드】 1-2001-013456-3

【대리인】

【성명】 조인제

【대리인코드】 9-1999-000606-6

【포괄위임등록번호】 2002-060700-2

【발명자】

【성명의 국문표기】 이호준

【성명의 영문표기】 LEE, Ho Jun

【주민등록번호】 651112-1896415

【우편번호】 305-762

【주소】 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 410-301

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김동렬

【성명의 영문표기】 KIM, Dong Ryu I

【주민등록번호】 610713-1120316

【우편번호】 305-345

【주소】 대전광역시 유성구 신성동 럭키하나아파트 109동 1102호

【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김기철
【성명의 영문표기】	KIM, Gi Cheul
【주민등록번호】	690325-1109131
【우편번호】	305-340
【주소】	대전 유성구 도룡동 381-42 엘지화학아파트 3-208
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	류상욱
【성명의 영문표기】	RYU, Sang Uk
【주민등록번호】	720717-1636728
【우편번호】	305-308
【주소】	대전 유성구 장대동 305-12 402호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김희정
【성명의 영문표기】	KIM, Hee Jung
【주민등록번호】	750430-2933312
【우편번호】	305-340
【주소】	대전 유성구 도룡동 386-1 엘지화학아파트 3-326
【국적】	KR
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대 리인 제 (인) 조인
【수수료】	
【기본출원료】	0 면 38,000 원

【가산출원료】	28 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	0 항	0 원
【합계】	38,000 원	

【요약서】

【요약】

본 발명은 액정표시장치의 광시야각을 높이기 위한 두께방향으로 음의 위상차와 면방향 위상차를 동시에 갖는 다층구조로 적층된 보상필름에 관한 것으로서, 고분자 기재층은 면방향 위상차를 부여하고, 그 위에 형성된 유기 혹은 유기/무기 하이브리드 보호층은 컬방지 등의 기계적 물성의 향상과 코팅층의 고분자 배향을 향상시키며, 마지막으로 최외각에 코팅한 고분자 코팅층은 두께 방향의 위상차를 부여함으로써 각 층을 조합했을 때 원하는 위상차 보상필름을 얻을 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

보상필름, 복굴절, 액정표시장치, 위상차, 광시야각 필름, 다층구조, 하이브리드 보호층, 코팅층

【명세서】

【발명의 명칭】

다층구조에 의한 네가티브 씨 타입 광시야각 보상필름{Negative C-type Optical Compensator Film for LCD via Multilayer Structure}

【도면의 간단한 설명】

<1> 도 1 내지 도 5은 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 보상필름의 단면을 나타낸 단면도이다.

<2> * 도면의 주요한 부호에 대한 간단한 설명 *

<3> 10: 고분자 기재층 20: 유기 혹은 유기/무기 하이브리드 보호층

<4> 30: 고분자 코팅층 40: 표면개질층

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<5> 본 발명은 액정표시장치용 광시야각을 높이는데 사용하는 보상필름에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 두께 방향의 높은 위상차를 갖는 고분자 용액을 위상차가 낮은 고분자 필름에 코팅하고 용매를 휘발시켜 제조한 음의 위상차를 갖는 적층 구조의 보상필름에 관한 것이다.

<6> 최근 액정 표시 장치가 대형화되면서 광시야각 확보를 위한 다양한 형태의 위상차 보상필름이 절실히 요구되고 있다. 보상필름의 위상차는 식 1과 같이 복굴

절과 필름의 두께로 정의된다. 식 1에서 $(n_x+n_y)/2$ 가 n_z 보다 크면 R_{th} 가 음의 값을 가지고 $(n_x+n_y)/2$ 가 n_z 보다 작으면 양의 부호를 나타낸다.

【수학식 1】

$$R_{th} = (n_z - \frac{n_x + n_y}{2}) \times d$$

<8> 여기서 R_{th} 는 두께방향 위상차, n_x 와 n_y 는 필름의 면방향 굴절율, n_z 는 필름의 두께방향 굴절율, d 는 필름 두께를 나타낸다.

<9> 액정표시 장치는 액정분자가 근본적으로 가지는 높은 복굴절 특성 때문에 시야각에 따라 화면의 색상과 밝기가 변한다. 대부분의 액정분자는 액정 표시면의 두께방향으로 양의 위상차를 갖기 때문에 이를 보상해주는 음의 위상차를 갖는 보상필름이 필요하다. 현재까지 다양한 방법으로 음의 위상차 보상필름을 제조하고 있지만, 위상차 조절이 어렵고 가격경쟁력이 떨어지는 단점이 있다. 보상필름으로 갖추어야 할 요건은 복굴절을 쉽게 조절해야 한다. 복굴절은 물질이 가지는 근본적인 복굴절 성질뿐만 아니라 필름에 있어서 분자의 배향에 의해서 이루어진다. 분자의 배향은 대부분 외부의 힘에 의해 강제적으로 일어나거나 물질이 갖고 있는 고유 특성에 기인한다. 외부의 힘에 의해 분자를 배향하는 방법은 고분자 필름을 일축 또는 이축으로 연신하는 것이다. 현재 대부분의 보상필름은 이러한 연신에 의한 방법으로 제조되고 있다. 하지만 연신에 의한 위상차 필름 제조는 복굴절의 조절이 어렵고 연신하면 필름의 두께가 감소하여 균일한 위상차를 얻기가 매우 어

럽다. 그리하여 액정 분자를 필름의 표면에 코팅하여 보상필름으로 사용하는 기술이 제시되고 있다. 하지만 액정분자는 고가이고 고분자 표면과 상용성이 적기 때문에 접착력 문제로 액정 코팅층이 고분자 표면으로부터 쉽게 박리하는 단점이 있다. 또한 액정의 복굴절이 매우 높기 때문에 액정의 배향과 코팅두께가 조금만 변해도 전체 보상필름의 위상차가 크게 변해 위상차 조절이 어렵다.

<10> 대부분의 고분자는 분자 사슬이 광축이 되어 양의 고유 복굴절을 나타낸다. 또한 필름의 제조방법에 따라 분자의 고유 복굴절과 크게 다른 필름의 복굴절을 얻을 수 있다. 압출에 의해 필름을 제조할 때는 고분자 사슬의 배향 정도가 외부에 가해진 힘에 따라 달라진다. 용액 캐스팅으로 만든 필름은 고분자 사슬의 배향이 적기 때문에 면방향 위상차가 거의 없다. 그래서 필름을 일축 또는 이축 연신하여 고분자 사슬을 필름의 표면 방향으로 배향하여 위상차를 얻는다. 특히, 필름의 두께가 분자수준의 길이로 감소하면, 필름 표면의 영향이 커지기 때문에 고분자의 배향이 극대화되어 아주 높은 복굴절을 얻을 수 있다. 반면 필름의 위상차는 면방향과 두께방향으로 나눌 수 있는데, 면방향 위상차는 필름면에서 서로 직교하는 굴절을 차이와 필름 두께로 정의되기 때문에 분자의 고유복굴절과는 전혀 다른 값 또는 부호를 가질 수 있다.

<11> 일본특허 출원공개 JP2001-194668호는 일축 연신하여 면방향 위상차가 있는 폴리카보네이트 필름을 서로 직교하게 적층시켜 제조한 두께방향 위상차 보상필름이다. 이러한 제조방법은 복잡한 적층공정이 필요하며, 두 필름을 서로 적층할 때 광축이 서로 직교할 것을 요구한다. 미국 특허출원 제5,043,413호에서는 낮은 면

방향 복굴절을 갖는 폴리아릴레이트의 제조 방법을 소개하였다. 폴리아릴레이트를 용매캐스팅 공법으로 필름을 제조하여 연신한 다음 복굴절을 비교하였다. 연신한 폴리아릴레이트 필름의 복굴절이 25.7×10^{-5} 이하인 저복굴절의 폴리아릴레이트를 중합하였다. 이와 같이 연신에 의한 복굴절은 면 방향의 복굴절이며, 두께방향의 복굴절을 필요로 하는 C 타입 보상필름으로는 적당하지 않다. 미국 특허출원 제 5,285,303에서는 광시야각을 위한 보상 필름용으로 폴리아릴레이트 필름을 일축 연신과 연신방향과 직각방향에서의 수축에 의해 두께방향으로 위상차를 얻는 방법을 제시하였다. 일반적으로 액정의 위상차는 100 ~ 400nm이므로 이를 보상하기 위해서는 이와 반대 부호를 갖는 -100 ~ -400nm의 위상차가 필요한데, 연신에 의한 방법은 필름 두께가 감소할 뿐만 아니라 고분자의 배향을 많이 할 수 없으므로, 원하는 위상차를 얻는데 한계가 있다. 일본특허 출원공개 JP1999-95208은 여러 가지 고분자 필름을 연신에 의해 위상차 보상필름을 제조하는 방법을 제시하였다. 사용할 수 있는 필름은 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리술폰이다. 두께방향의 위상차를 얻기 위한 고분자 필름의 연신은 필연적으로 면방향 위상차에도 영향을 미쳐 두께방향과 면방향의 위상차를 동시에 조절해야 하는 단점이 있다. 실제로 면방향과 두께방향의 위상차를 연신으로 원하는 값을 동시에 얻기란 매우 어렵고 불가능하다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명에서는 기존의 이축 연신에

의한 방법보다 용이하고 면방향 위상차와 두께방향 위상차 두 가지가 서로 독립적으로 조절가능한 다층구조의 보상필름을 제조하는 방법을 제시하고자 한다.

<13> 본 발명의 상기 목적은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

【발명의 구성】

<14> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 액정표시장치용 보상필름에 있어서, 고분자 기재층; 상기 고분자 기재층의 적어도 한면에 유기 또는 유기/무기 하이브리드 조성물을 코팅하여 형성된 보호층; 및 상기 보호층이 형성된 고분자 기재층 상부에 형성된, 하기 식으로 정의된 두께방향의 위상차 값이 음의 부호를 가진 고분자 코팅층;을 포함하고, 하기 식으로 정의된 두께 방향의 위상차값이 음의 부호를 가지면서 50nm 이상인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 보상필름을 제공한다.

<15> [수학식 1]

$$R_{th} = (n_z - \frac{n_x + n_y}{2}) \times d$$

<17> 상기 식에서 n_z 는 필름의 두께방향 굴절율, n_x 과 n_y 는 필름의 면방향 굴절율, d 는 필름의 두께, R_{th} 는 두께 방향의 위상차를 나타낸다.

<18> 상기 고분자 기재층은 식 1로 정의된 위상차가 100nm 이하이고, 층의 두께가 10 μ m 내지 200 μ m이며, 폴리카보네이트, 트리아세틸셀룰로즈, 사이클로올레핀 폴리

며, 사이클로올레핀 코폴리머 및 (메타)크릴레이트 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택되는 투명고분자 혹은 이들이 1종 이상 적층된 필름일 수 있다.

<19> 상기 고분자 기재층으로 사용하는 필름은 코로나 처리, 산/염기 처리 및 자외선 처리로 이루어진 군으로부터 선택되는 표면처리를 실시할 수 있다.

<20> 상기에서 유기 보호층은 UV 경화 또는 열경화된 아크릴레이트 중합체, 메타크릴레이트 중합체 및 아크릴레이트/메타크릴레이트 공중합체로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

<21> 상기 유기/무기 하이브리드 조성물은 유기실란, 금속알콕시드 및 충전제를 포함하는 혼합물일 수 있다.

<22> 상기 유기실란은 전체 조성물 100중량부에 대하여 20 내지 99.99중량부일 수 있으며, 상기 금속알콕시드는 전체 조성물 100중량부에 대하여 20 내지 70중량부를 사용할 수 있다.

<23> 이러한 유기/무기 하이브리드 보호층을 제조하기 위한 조성물은 실온 경화 및 가열 경화가 가능한 수지 조성물로서, 유기용매, 물 또는 이들의 혼합물에 분산된 콜로이드성 실리카 중에서 가수분해성 유기실란을 부분 가수분해시킴으로써 제조되는 유기실란의 실리카-분산 올리고머 용액, 아크릴레이트 올리고머, 메타크릴레이트 올리고머 및 아크릴레이트/메타크릴레이트의 올리고머로 이루어진 군으로부터 선택되는 아크릴 수지, 및 경화촉매를 포함할 수 있다.

<24> 또 다른 형태의 유기/무기 하이브리드 조성물로는 UV경화 또는 열경화가 가능한 실리콘 커플링제와 유성콜로이드 실리카를 가수분해시켜 두 개 이상의 아크릴

레이트 관능기를 갖는 실리콘 올리고머 용액, 아크릴레이트 올리고머 용액, 아크릴레이트 모노머 용액 및 광개시제 및/또는 열개시제를 포함할 수 있다.

<25> 상기 유기 또는 유기/무기 하이브리드 보호층은 0.01 μm 내지 10 μm 의 두께인 것이 바람직하다. 이하 유기 또는 유기/무기 하이브리드 층을 보호층이라 통칭한다.

<26> 또한, 상기 고분자 코팅층은 상기 식 1로 정의된 위상차가 음의 부호를 가지면서 10nm 이상이고, 층의 두께가 10 μm 이하로 코팅된 것으로 폴리아릴레이트를 사용할 수 있다.

<27> 상기 폴리아릴레이트는 방향족 디올과 방향족 디카르복실산을 축중합하여 제조한 방향족 선형 폴리에스테르 수지로서 분자량이 고분자의 인텐글먼트 분자량 이상인 것으로 20,000g/mol 이상인 것이 바람직하게 사용된다.

<28> 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

<29> 액정표시장치의 광시야각을 높이는데 사용하는 보상필름에서 두께 방향의 높은 위상차를 갖는 고분자를 다른 고분자 필름에 코팅하여 다층구조의 보상필름을 제조한다.

<30> 다층구조의 보상 필름이라 함은 도 1과 같이 고분자 기재층(10)에 보호층(20) 및 고분자 코팅층(40)으로 적층된 위상차 보상필름의 단면으로서, 고분자 기재층(10)의 적어도 한쪽 면에 보호층(20) 및 고분자 코팅층(30)을 차례로 일정한 두께로 코팅하여 필름을 제조하는 구조를 나타낸다. 또 다른 구조로는 도 2에서 보는 바와 같이 고분자 기재층(10)의 한쪽 면에 계면접착력을 위해 표면 개질층

(40)을 코팅한 후, 보호층(20) 및 고분자 코팅층(30)을 차례로 일정한 두께로 코팅하여 필름을 제조한 다층구조를 가질 수 있다. 또한, 고분자 기재층(10)의 한쪽면에 보호층(20) 및 고분자 코팅층(30)을 일정한 두께로 차례로 코팅하여 필름을 제조한 후 표면 보호를 위해 하드 코팅층(20)이 다시 코팅된 도 3의 다층구조 및 도 2의 구조에서 그 표면에 하드 코팅층(20)이 더 적층된 도 4의 다층구조를 가질 수 있으며, 층을 차례로 코팅하기보다는 도 1의 다층구조의 갖는 필름을 각각 제조하여 두 개를 접합(lamination)시킨 도 5의 다층구조의 보상필름을 제조함으로써 보다 바람직하게 사용될 수 있다.

<31> 본 발명에서 제시한 다층 구조 보상필름은 기존의 보상필름에 비교하여 두께 방향의 위상차를 다층 구조로 구현함에 있어서 각각의 층의 기능을 분리하고 효율을 극대화 하였다. 즉, 도 2에서처럼 네 개의 층을 가지는 다층 보상필름에서 제일 아래층인 고분자 기재층(10)은 면방향 위상차를 주로 부여하고, 두 번째 층인 표면개질층(40)은 고분자 기재층(10)과 보호층(20)의 두 층 사이의 접착력을 향상시키며, 세 번째 층인 보호층(20)은 긁방지 등의 기계적 물성의 향상과 고분자 배향을 향상시키는 역할을 주로 부여한다. 마지막으로 최외각 층인 고분자 코팅층(40)은 두께 방향의 위상차를 부여한다. 이렇게 함으로써 각각의 층을 조합했을 때 원하는 위상차 보상필름을 얻을 수 있다.

<32> 상기 고분자 기재층(10)은 두께방향의 위상차가 적거나 없는 투명광학 고분자 기재층으로 압출이나 용매 캐스팅에 의해 제조할 수 있다. 고분자 기재층은 단일 고분자로 이루어지거나 두 고분자 이상의 블랜드 혹은 유기 또는 무기 첨가물이

함유된 고분자 복합 재료가 사용 가능하다. 기재층으로 사용할 수 있는 고분자는 유리전이 온도에 관계없이 폴리카보네이트, 트리아세틸셀룰로즈, 사이클로올레핀 폴리머, 사이클로올레핀 코폴리머, (메타)아크릴레이트계 수지 등이 사용될 수 있다. 이러한 고분자 기재는 두께 약 50 ~ 300마이크론(μm)의 필름으로 용액 캐스팅 방법이나 용융 압출 공정에 의해 제조한다. 필름 제조 후 온도에 따른 변형을 최소화 하기 위해 유리전이 온도 부근에서 어닐링하는 것이 좋다. 어닐링 이후에는 코팅성 및 접착성을 향상시키기 위해 고분자 기재 필름 표면에 프라이머 코팅을 하거나 코로나, 산소 또는 이산화탄소 플라즈마, 자외선-오존, 반응 기체 유입, 이온빔 등으로 표면 처리를 할 수 있다.

<33> 보호층은 유기 또는 무기/유기 하이브리드 보호층(20)으로 필름의 기계적 강도와 기재층과 코팅층의 접착력을 향상시킬 뿐만 아니라, 이 층의 경화정도에 따른 표면특성에 의해 그 위에 코팅되는 고분자층의 배향에 영향을 주는 역할을 하기도 한다. 보호층은 졸 상태의 용액으로 제조하여 스핀코팅, 롤코팅, 바코팅, 딥코팅, 그라비아 코팅 또는 스프레이 코팅 등의 방법으로 고분자 기재층에 코팅한 후 열경화, UV 경화, 적외선 경화, 고주파 열처리 방법으로 경화하여 제조할 수 있다. 경화 후 보호층의 두께는 0.5~5 마이크론(μm)이 적당하다. 상기에서 유기 보호층은 UV 경화 또는 열경화된 아크릴레이트 중합체, 메타크릴레이트 중합체 및 아크릴레이트/메타크릴레이트 공중합체로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

<34> 상기 유기/무기 하이브리드 조성물은 유기실란, 금속알콕시드 및 충전제의 혼합물로 이루어진 것으로서 경우에 따라 적절한 용매와 중합 촉매, 그리고 첨가제

등을 사용할 수 있다.

<35>

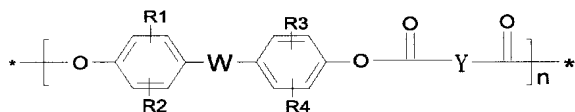
또한 상기에서 언급한 보호층은 고분자 코팅층(30)의 유기용매가 고분자 기재층(10)에 침투하는 것을 방지하기 위한 목적으로 상기에 언급된 솔젤에 의한 것 외에 여러 가지의 가교된 형태의 화합물을 사용할 수 있다. 첫째로 UV 경화 및 열경화 가능한 화학식 $(CH_2=CR(COO)_nR^1)$ (식에서 R은 수소원자 혹은 메틸기이고, R^1 은 유기물을 나타내며, n은 최소한 2 이상이다)으로 표시되는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 중합체(미국특허 제4,605,465호)를 사용할 수 있다. 둘째로 실온 경화 및 가열 경화가 모두 가능하고 저장안정성이 우수한 코팅용 수지 조성물인 $R^2_nSiX_{4-n}$ (식에서 R^2 는 호모 또는 헤테로 치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, n은 0 내지 3의 정수이며, X는 가수분해성 작용기이다)으로 표시되는 가수분해성 유기실란을 유기용매, 물 또는 이들의 혼합물에 분산된 콜로이드성 실리카 중에서 부분 가수분해시킴으로써 제조되는 유기실란의 실리카-분산 소중합체 용액; 화학식 $CH_2=CR^3(COOR^4)$ (식에서 R^3 은 수소원자 혹은 메틸기이며, R^4 는 유기물을 나타낸다)으로 표시되는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트의 공중합체인 아크릴 수지; 및 경화촉매로 조성된 조성물(대한민국 공개특허 제1997-707487호)을 사용할 수 있다. 마지막으로 UV경화 및/또는 열경화 가능한 실리콘 커플링제와 유성콜로이드 실리카를 가수분해시켜 두 개 이상의 아크릴레이트 관능기를 갖는 실리콘 올리고머 용액; 아크릴레이트 올리고머 용액; 아크릴레이

트 모노머 용액; 및 광개시제 및/또는 열개시제로 구성된 조성물(대한민국 공개특허 제2002-0020599호)을 사용할 수 있다.

<36> 두께방향 굴절율을 부여하기 위한 고분자 코팅층(30)은 높은 복굴절을 갖는 고분자를 유기 용매에 10중량% 이하의 농도로 녹여 만든 용액을 코팅하여 용매를 휘발하여 필름을 제조한다. 상기 층에 사용될 수 있는 고분자는 폴리아릴레이트, 사이클로올레핀 고분자, 폴리이미드 등으로 높은 음의 복굴절을 갖는 고분자이어야 한다. 이들 고분자는 용매 캐스팅에 의해 50 ~ 100 μ m 두께의 필름으로 제조하면, 필름의 위상차가 과하게 높아 보상필름으로 사용하기에는 적절치 않다. 그래서 이들의 위상차를 낮추기 위해 첨가제를 사용하거나 필름 제조공정을 변경하는 것이 필요하다. 하지만 본 발명에서는 높은 복굴절의 고분자도 0.1 ~ 5 μ m 두께의 박막으로 코팅하여 연신없이 위상차 보상필름으로 사용할 수 있음을 보였다. 전체 적층필름의 위상차는 상기층의 코팅두께를 조절함으로써 원하는 위상차 값을 얻을 수 있다. 용매의 휘발조건에 의해서도 위상차가 영향을 받을 수 있다.

<37> 본 발명에서 고분자 코팅층으로서 폴리아릴레이트를 사용할 수 있다. 적용 가능한 폴리아릴레이트로는 다음의 화학식 1과 같이 나타낼 수 있다.

【화학식 1】



상기 식에서 R1, R2, R3 및 R4는 서로 독립적으로 수소, C₁ ~ C₁₂의 탄소수를 갖는 알킬(alkyl), C₆ ~ C₁₂의 탄소수를 갖는 아릴알킬(arylalkyl), C₆ ~ C₁₂의 탄소수를 갖는 아릴(aryl), C₁ ~ C₁₂의 탄소수를 갖는 나이트릴(nitrile), C₁ ~ C₁₂의 탄소수를 갖는 알콕시(alkoxy), C₁ ~ C₁₂의 탄소수를 갖는 아실(acyl) 또는 할로겐이고, W는 C₁ ~ C₃₀의 탄소수를 갖는 알킬리덴(alkylidene), C₂ ~ C₃₀의 탄소수를 갖는 알킬렌(alkylene), C₃ ~ C₃₀의 탄소수를 갖는 사이클로알킬리덴(cycloalkylidene), C₃ ~ C₃₀의 탄소수를 갖는 사이클로알켄(cycloalkene) 또는 페닐이 치환된 C₁ ~ C₃₀의 탄소수를 갖는 알킬렌(phenyl-substituted alkylene), 산소, 황, 설펍사이드, 술폰 또는 단일 결합일 수 있다. 구체적으로 적용 가능한 방향족 디하이드록시 화합물로는 비스(4-하이드록시아릴)알칸(bis(4-hydroxyaryl)alkane)으로서, 예를 들면 비스(4-하이드록시페닐)메탄(bis(4-hydroxyphenyl)methane), 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, BPA), 2,2-비스(4-하이드록시페닐)에탄(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)ethane), 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판(2,2-bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propane), 2,2-비스(4-하이드록시페닐)헵탄(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)heptane), 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)프로판(2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dichlorophenyl)propane), 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)프로판(2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)propane), 비스(4-하이드록시페닐)페닐메탄(bis(4-hydroxyphenyl) phenylmethane), 4,4-디하이드록시

페닐-1,1-m-다이소프로필벤젠(4,4-dihydroxyphenyl-1,1-m-diisopropylbenzene), 4,4-디하이드록시페닐-9,9-플루오렌(4,4-dihydroxyphenyl-9,9-fluorene), 2,2-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)fluorine, BHPF), 9,9-비스(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)플루오렌(9,9-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)fluorene, BDMPF) 또는 9,9-비스(3,5-디브로모-4-하이드록시페닐)플루오렌(9,9-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)fluorine, BFBPF) 등이며, 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<40> 또한, 비스(하이드록시아릴)사이클로알칸(bis(hydroxyaryl)cyclo alkanes)을 들 수 있는데, 예를 들면 1,1-비스(4,4-디하이드록시페닐)사이클로펜탄(1,1-bis(4,4-hydroxyphenyl)cyclopentane), 1,1-비스(4,4-디하이드록시페닐)사이클로헥산(1,1-bis(4,4-hydroxyphenyl)cyclohexane), 1-메틸-1-(4-하이드록시페닐)-4-(디메틸-4-하이드록시페닐)사이클로헥산(1-methyl-1-(4-hydroxyphenyl)-4-(dimethyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexane), 4-{1-[3-(4-하이드록시페닐)-4-메틸사이클로헥실]-1-메틸에틸}페놀(4-{1-[3-(4-hydroxyphenyl)-4-methylcyclohexyl]-1-methylethyl}phenol), 4,4-[1-메틸-4-(1-메틸에틸)-1,3-사이클로헥실리딜]비스페놀(4,4-[1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,3-cyclohexylidyl]bisphenol), 2,2,2,2-테트라하이드로-3,3,3,3-테트라메틸-1,1-스피로비스-[1H]-인덴-6,6-디올(2,2,2,2-tetrahydro-3,3,3,3-tetramethyl-1,1-spirobis-[1H]-indene-6,6-diol) 등이며 1종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

<41> 디하이드록시 디아릴에테르로서 예를 들면 비스(4-하이드록시페닐)에테르,

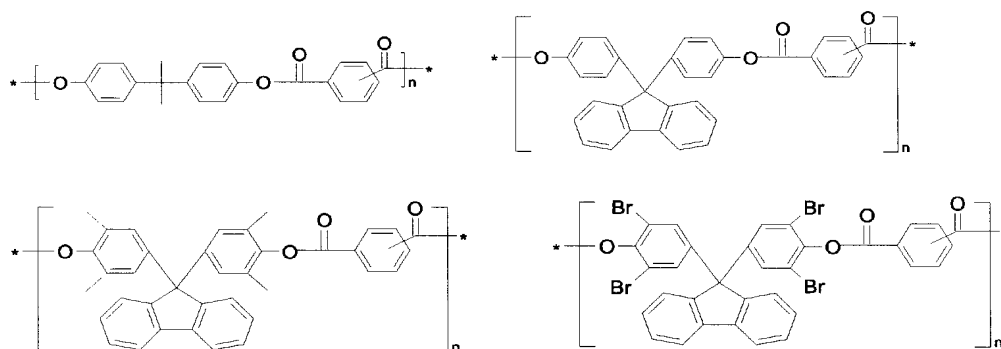
비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)에테르, 4,4-디하이드록시-3,3-디메틸페닐에테르; 디하이드록시디아릴설파이드로서 예를 들면

4,4-디하이드록시디페닐설파이드, 4,4-디하이드록시-3,3-디메틸디페닐설파이드; 디하이드록시디아릴설폭사이드로서 예를 들면 4,4-디하이드록시디페닐설폭사이드, 4,4-디하이드록시-3,3-디메틸디페닐설폭사이드; 디하이드록시디아릴설포네로서 예를 들면 4,4-디하이드록시디페닐설포네, 4,4-디하이드록시-3,3-디메틸디페닐설포네등을 들 수 있으며, 이들 중 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 무방하다.

<42> 상기 식에서 Y는 테레프탈산, 이소프탈산, 디벤조산, 나프탈렌디카복실산, 또는 이들의 방향족기에 C₁ ~ C₂의 탄소수를 갖는 알킬 또는 할로젠기가 치환된 방향족 디카르복실산을 들 수 있으며, 이들 중 2종 이상을 혼합 사용하여도 무방하다.

<43> 특히, 본 발명에서는 다음과 같은 반복단위를 포함하는 폴리아릴레이트를 사용하며, 아래의 구조에 한정되는 것은 아니다.

【화학식 2】



<45> 이하 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한 위에서 언급한 폴리아릴레이트가 하기 합성예에 한정되는 것은 아니다.

<46> [합성예]

<47> 교반기가 부착된 반응기에 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 9.93g, t-부틸페놀(t-butylphenol), 0.066g NaOH 3.85g 및 증류수 92g를 혼합한 후 교반하여 녹였다. 이후 반응기의 온도를 20℃로 유지하면서 벤질트리에틸암모늄 브로마이드 0.48g과 메틸렌클로라이드 6.5g을 첨가하고 이후 강하게 교반하였다. 이와는 별도로 이소프탈산과 테레프탈산이 동일 몰수로 혼합된 8.84g의 방향족 카복실산 혼합물을 메틸렌클로라이드 106g에 녹였다. 이 용액을 미리 제조한 알칼리 수용액에 부가하였다. 1시간동안 중합한 후에 초산을 부가하여 반응을 종결하고 이후 1배 부피의 메틸렌클로라이드와 2배 부피의 증류수를 부가하여 여러 차례 세척하였다. 여액의 전도도가 $50\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하가 될 때까지 세척을 반복하고 이 용액을 메탄올에 부가하여 폴리머를 침전시켰다. 합성된 폴리아릴레이트의 디하이드록시 모노머의 조성은 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(BPA)이 100mol%이고, 유리전이 온도는 200℃이며, 분자량은 98,000g/mol이었다.

<48> [실시예 1 내지 실시예 5]

<49> 유기 용매 캐스팅 공정으로 제조된 두께 100 μm 의 두께방향 위상치가 -59nm인 폴리카보네이트 필름을 150℃ 대류 오븐에서 1분간 열처리하여 잔류응력을 제거한

후 고분자 기체로 사용하였다. 폴리카보네이트 기체에 유기/무기 하이브리드 조성 물로서 유기실란의 실리카-분산 아크릴레이트 올리고머 용액을 코팅하여 열경화하였다. 알파 스테퍼로 측정한 유기-무기 하이브리드 버퍼층의 두께는 1.5 μm 이었다. 상기 합성예에서 비스페놀 A 100mol%로 중합한 폴리아릴레이트를 디클로로에탄 용매에 5중량% 첨가하여 용액을 제조하였다. 상기에서 제조한 무기/유기 하이브리드 보호층이 코팅된 폴리카보네이트 기체에 5중량% 폴리아릴레이트 용액을 두께 조절이 가능한 바코터로 표 1에서와 같은 두께로 코팅하고 상온에서 1시간 동안 용매를 건조하고 90℃ 오븐에서 5분 동안 잔류 용매를 다시 건조하여 보상필름을 얻었다. 코팅층의 두께는 알파스테퍼로 측정하였다. 기재층과 적층 필름의 광학특성은 면방향 위상차와 두께방향 위상차로 확인하였다. 필름의 두께방향 위상차는 필름표면과 광선의 50도 각도와 -50도 각도에서의 위상차를 측정하여 하기 식에 의해 두께방향 위상차를 계산하였다.

【수학식 2】

$$R_{th} = \frac{(R_{\theta} - R_{in(\theta=0)}) \times \cos \theta}{\sin^2 \theta}$$

<51> 여기서 R_{th} 는 두께방향 위상차, R_{θ} 는 θ 각도에서의 위상차, R_{in} 은 θ 가 0일 때 측정된 필름의 면방향 위상차, θ 는 필름표면과 광선의 각도이다.

<52> 수학식 1은 R_{th} 를 정의하는 식으로 각 방향에서의 서로 다른 굴절율의 관계에 의해 R_{th} 를 정의한 것이다. 반면, 수학식 2는 R_{th} 를 측정하는 관계식을 나타내고 대

부분의 R_{th} 는 투과도 데이터로부터 수학적 2로 계산되며, 본 실시예에 의한 결과도 수학적 2로 계산하였다.

<53> [비교예 1]

<54> 상기 실시예 1에서 폴리카보네이트 기재만으로 폴리카보네이트 필름을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<55> [비교예 2]

<56> 상기 실시예 1에서 폴리카보네이트 기재 상에 유기/무기 하이브리드 조성물을 코팅하여 유기/무기 하이브리드 코팅층을 적층시킨 보상필름을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<57> [비교예 3]

<58> 상기 실시예 1에서 폴리카보네이트 기재 상에 비스페놀 A 함량이 100mol%로 중합한 폴리아릴레이트를 직접 코팅하여 고분자 코팅층을 적층시킨 보상필름을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

【표 1】

<59>	유기-무기 하이브리드 코팅층 두께 (μm)	고분자 코팅층 두께(μm)	$R_{in}(nm)$	전체 $R_{th}(nm)$
비교예 1	0	0	2	-59
비교예 2	1.5	0	2	-60
비교예 3	0	2	2	-65
실시예 1	1.5	0.5	2	-84.6
실시예 2	1.5	1.1	2	-103
실시예 3	1.5	2.2	2	-123
실시예 4	1.5	13	2	-396
실시예 5	2	2.2	2	-123

<60> 코팅층 고분자의 유리전이 온도와 분자량은 레오메트릭스의 RSA III와 어질런트의 GPC로 측정한 결과, 유리전이온도는 200℃, 분자량은 98,000g/mol로 나타났다. 실시예 1 내지 실시예 5에 의해 제조된 다층 보상필름은 평평한 바닥에 놓았을 때 굴곡이 없으며 표 1에서 보는 바와 같이 비교예 1의 폴리카보네이트 기재만으로 이루어진 필름보다 두께방향 위상차가 증가함을 볼 수 있다. 그리고 비교예 3과 같이 유기/무기 하이브리드 보호층을 사용하지 않고 제조한 필름은 고분자 코팅층에서 용매의 증발이 발생함에 따라 필름에서 쉼이 발생하고 용매의 기재에 대한 공격으로 필름의 뒤틀림 현상이 발생하였으며, 광학특성에 있어서도 보호층이 없는 경우 위상차가 현저하게 감소하여 충분한 위상차를 얻을 수 없었다.

<61> [실시예 6]

<62> 상기 실시예 1에서 폴리카보네이트 기재 대신에 일축연신한 트리아세틸 셀룰로즈 기재를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 보상필름을 제조하였다. 실시예 6의 보상필름에 대한 광학 특성은 표 2에 나타내었다.

【표 2】

<63>	유기/무기 하이브리드 코팅층 두께(μm)	고분자 코팅층 두께 (μm)	R _{in} (nm)	전체 R _{th} (nm)
비교예 4	0	0	33	-142
비교예 5	1.0	0	37	-150
실시예 6	1.0	0.5	37	-206

<64> 상기 기재층의 고분자는 기계방향으로 일축 연신한 것이므로 면방향 위상차 (R_{in})가 상당히 존재하며, 유기/무기 하이브리드 조성물의 코팅과 폴리아릴레이트

코팅으로 두께방향의 위상차가 동시에 존재하는 보상필름을 얻을 수 있었다. 면방향 위상차와 두께방향 위상차가 동시에 존재하고 각각을 독립적으로 조절할 수 있기 때문에 하나의 필름으로 A 타입과 C 타입 보상필름으로 사용 가능하다. 고분자 용액으로부터 용매가 증발할 때 기재의 특성에 따라 고분자의 배향이 달라, 두께방향 위상차가 다르게 나타났다. 고분자와의 친화성이 크고 무기물 함량이 높은 표면일수록 위상차가 크게 나타났다.

<65> [실시예 7 내지 실시예 9]

<66> 실시예 7 내지 실시예 9에서는 폴리아릴레이트를 용액캐스팅으로 필름을 제조할 때 사용하는 용매의 종류에 대한 영향을 보여주었다. 기재는 무기/유기 하이브리드 보호층이 1.5 μm 의 두께로 코팅된 폴리카보네이트이며, 모든 용매에 대해 폴리아릴레이트 고분자의 농도는 5중량%로 하였으며 필름제조 방법과 위상차 측정은 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

【표 3】

<67>	실시예 7	실시예 8	실시예 1	실시예 9
용매	MC	THF	DCE	DOX
b.p(℃)	40	66	83.5	101
코팅 두께(μm)	1.5	0.5	0.5	4.5
$R_{\text{in}}(\text{nm})$	2	2	2	2
전체 $R_{\text{th}}(\text{nm})$	-89.3	-87.7	-84.6	-90.5
코팅층 $R_{\text{th}}(\text{nm})/\mu\text{m}$	-19.5	-55.4	-16.4	-6.8

<68> MC: 메틸클로라이드(methyl chloride)

<69> THF: 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)

<70> DCE: 디클로로에탄(dichloroethane)

<71> DOX: 디옥산(dioxane)

<72> [실시에 10 및 실시에 11]

<73> 상기 실시에 1에서 사용한 폴리아릴레이트로 비스페놀 A의 함량이 10mol%이며, 분자량이 40,000g/mol, 유리전이 온도가 300℃인 폴리아릴레이트를 사용한 것을 제외하고는 실시에 1과 동일하게 실시하여 보상필름을 제조한 후, 위상차를 측정하였다.

【표 4】

<74>

	유기/무기 하이브리드 코팅층 두께(μm)	폴리아릴레이트 코팅층의 두께(μm)	R _{in} (nm)	전체 R _{th} (nm)
비교예 1	0	0	2	-59
비교예 2	1.5	0	2	-60
실시에 10	1.5	0.5	2	-66.6
실시에 11	1.5	1.0	2	-100.7

<75> [실시에 12 내지 실시에 15]

<76> 상기 실시에 1에서 사용한 폴리아릴레이트 대신 폴리노보넨을 사용한 것을 제외하고는 실시에 1과 동일하게 실시하여 보상필름을 제조한 후, 위상차를 측정하였다. 사용한 폴리노보넨은 부틸기와 에틸기가 50:50으로 구성되어 있으며, 분자량은 130,000g/mol이다.

【표 5】

<77>

	유기/무기 하이브리드 코팅층 두께(μm)	고분자 코팅층 두께(μm)	R _{in} (nm)	전체 R _{th} (nm)
비교예 1	0	0	2	-59
비교예 2	1.5	0	2	-60
실시에 12	1.5	0.5	2	-73
실시에 13	1.5	1.5	2	-75
실시에 14	1.5	4.5	2	-81
실시에 15	1.5	7	2	-95

【발명의 효과】

<78> 본 발명의 다층 구조 보상필름은 각층의 기능을 분리하여 효율을 극대화 하였으며, 연신에 의한 위상차 필름을 대체하여 대형 액정 표시장치의 광시야각을 확보할 수 있으며 유기 또는 유기/무기 하이브리드 조성물의 코팅과 고분자 코팅으로 두께방향 위상차를 조절할 수 있기 때문에 네가티브(음의 복굴절) C 타입 보상필름으로 사용 가능하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

액정표시장치용 보상필름에 있어서,

고분자 기재층;

상기 고분자 기재층의 적어도 한면에 유기 또는 유기/무기 하이브리드 조성물을 코팅하여 형성된 보호층; 및

상기 보호층이 형성된 고분자 기재층 상부에 형성된, 하기 식으로 정의된 두께방향의 위상차 값이 음의 부호를 가진 고분자 코팅층;

을 포함하고, 하기 식으로 정의된 두께방향의 위상차 값이 음의 부호를 가지면서 50nm 이상인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 보상필름.

[수학식 1]

$$R_{th} = (n_z - \frac{n_x + n_y}{2}) \times d$$

상기 식에서 n_z 는 필름의 두께방향 굴절율, n_x 과 n_y 는 필름의 면방향 굴절율, d 는 필름의 두께 및 R_{th} 는 두께방향의 위상차를 나타낸다.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

상기 고분자 기재층은 식 1로 정의된 위상차가 100nm이하이고, 층의 두께가 10 μ m 내지 200 μ m이며, 폴리카보네이트, 트리아세틸셀룰로즈, 사이클로올레핀 폴리

며, 사이클로올레핀 코폴리머 및 (메타)크릴레이트 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택되거나 혹은 이들이 1종 이상 적층된 광학적으로 균일하고 투명한 고분자 필름인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 보상필름.

【청구항 3】

제 1항에 있어서,

상기 유기/무기 하이브리드 조성물은 유기실란, 금속알콕시드 및 충전제를 포함하는 혼합물인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 보상필름.

【청구항 4】

제 3항에 있어서,

상기 유기실란은 전체 조성물 100중량부에 대하여 20 내지 99.99중량부인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 보상필름.

【청구항 5】

제 3항에 있어서,

상기 금속알콕시드는 전체 조성물 100중량부에 대하여 20 내지 70중량부인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 보상필름.

【청구항 6】

제 1항에 있어서,

상기 유기 보호층은 UV 경화 또는 열경화된 아크릴레이트 중합체, 메타크릴레이트 중합체 및 아크릴레이트/메타크릴레이트 공중합체로 이루어진 군에서 선택

되는 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 보상필름.

【청구항 7】

제 1항에 있어서,

상기 유기/무기 하이브리드 조성물은 실온 경화 및 가열 경화가 가능한 수지 조성물로서, 유기용매, 물 또는 이들의 혼합물에 분산된 콜로이드성 실리카 중에서 가수분해성 유기실란을 부분 가수분해시킴으로써 제조되는 유기실란의 실리카-분산 올리고머 용액, 아크릴레이트 올리고머, 메타크릴레이트 올리고머 및 아크릴레이트/메타크릴레이트의 올리고머로 이루어진 군으로부터 선택되는 아크릴 수지, 및 경화촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 보상필름.

【청구항 8】

제 1항에 있어서,

상기 유기/무기 하이브리드 조성물은 UV경화 또는 열경화가 가능한 실리콘 커플링제와 유성콜로이드 실리카를 가수분해시켜 두 개 이상의 아크릴레이트 관능기를 갖는 실리콘 올리고머 용액, 아크릴레이트 올리고머 용액, 아크릴레이트 모노머 용액, 광개시제 또는 열개시제, 광개시제와 열개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 보상필름.

【청구항 9】

제 1항에 있어서,

상기 보호층은 0.01 μ m 내지 10 μ m의 두께인 것을 특징으로 하는 액정표시장치

용 보상필름.

【청구항 10】

제 1항에 있어서,

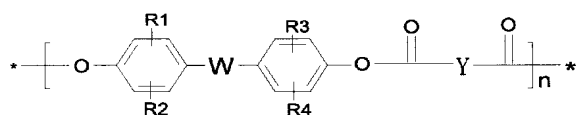
상기 고분자 코팅층은 상기 식 1로 정의된 위상차가 음의 부호를 가지면서 10nm이상이고, 층의 두께가 10 μ m 이하로 코팅된 것으로 폴리아릴레이트인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 보상필름.

【청구항 11】

제 10항에 있어서,

상기 폴리아릴레이트는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리머인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 보상필름.

[화학식 1]



상기 식에서 R1, R2, R3 및 R4는 서로 독립적으로 수소, C₁ ~ C₁₂의 탄소수를 갖는 알킬, C₆ ~ C₁₂의 탄소수를 갖는 아릴알킬, C₆ ~ C₁₂의 탄소수를 갖는 아릴, C₁ ~ C₁₂의 탄소수를 갖는 나이트릴, C₁ ~ C₁₂의 탄소수를 갖는 알콕시, C₁ ~ C₁₂의 탄소수를 갖는 아실 또는 할로젠이고, W는 C₁ ~ C₃₀의 탄소수를 갖는 알킬리텐, C₂ ~ C₃₀의 탄소수를 갖는 알킬렌, C₃ ~ C₃₀의 탄소수를 갖는 사이클로알킬리텐, C₃ ~ C₃₀의 탄소

수를 갖는 사이클로알켄 또는 페닐이 치환된 $C_1 \sim C_{30}$ 의 탄소수를 갖는 알킬렌, 산소, 황, 설펍사이드, 술폰 또는 단일 결합이며,

Y는 테레프탈산, 이소프탈산, 디벤조산, 나프탈렌디카복실산 또는 이들의 방향족기에 $C_1 \sim C_2$ 의 탄소수를 갖는 알킬 또는 할로젠기가 치환된 방향족 디카르복실산을 들 수 있으며, 이들 중 2종 이상을 혼합 사용하여도 무방하다.

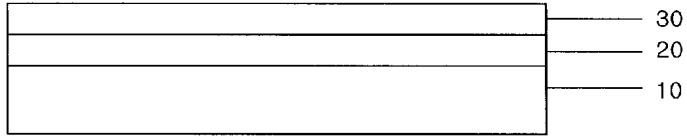
【청구항 12】

제 10항에 있어서,

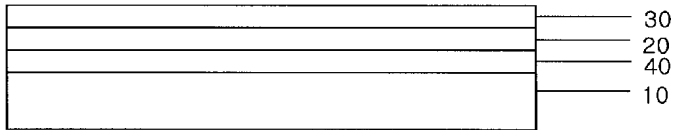
상기 폴리아릴레이트는 중량평균 분자량이 20,000g/mol 이상인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 보상필름.

【도면】

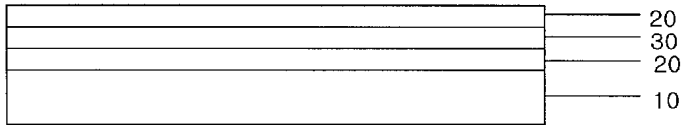
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】



【도 5】

